

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-283093

(43)Date of publication of application : 02.10.2002

(51)Int.Cl.

B23K 35/26

C22C 13/00

(21)Application number : 2001-090051

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : TADAUCHI KIMIHIRO

KOMATSU IZURU

TATEISHI HIROSHI

TEJIMA KOICHI

MATSUMOTO KAZUTAKA

YOSHIKI MASAHIKO

YABUKI MOTOO

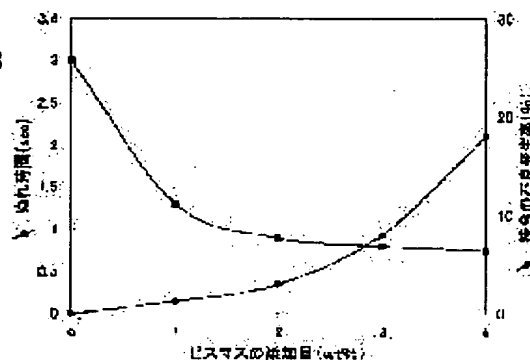
SUZUKI ISAO

(54) ALLOY FOR JOINING LEAD-FREE SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alloy for connecting a lead-free system which is good in characteristics, such as wettability and material strength, and is high in workability and yield.

SOLUTION: This alloy for joining the lead-free system contains ≥ 3 to ≤ 12 wt.% zinc and over 1 wt.% and below 3 wt.% at least one kind selected from bismuth, silver, aluminum, magnesium, nickel, manganese, silicon, copper, zirconium, germanium and niobium and consisting of the balance substantially tin. This alloy for joining the lead-free system includes a zinc phase and contains at least one kind selected from the group described above at < 3 wt.% in this zinc phase.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-283093

(P2002-283093A)

(43) 公開日 平成14年10月2日 (2002. 10. 2)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 3 K 35/26

C 2 2 C 13/00

識別記号

3 1 0

F I

B 2 3 K 35/26

C 2 2 C 13/00

テームコード* (参考)

3 1 0 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-90051 (P2001-90051)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 忠内 仁弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 小松 出

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100083161

弁理士 外川 英明

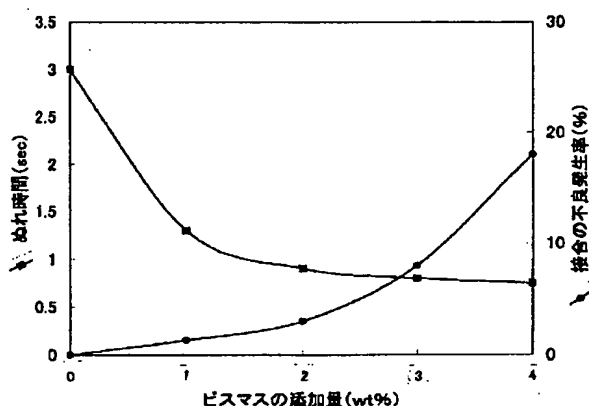
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非鉛系接合用合金

(57) 【要約】

【課題】 めれ性、材料強度等の特性が良好で、作業性、歩留まりの高い非鉛系接合用合金を提供する。

【解決手段】 本発明は、亜鉛が3wt%以上12wt%以下含まれ、ビスマス、銀、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、マンガン、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも1種が1wt%を超え3wt%未満含まれ、残部が実質的に錫からなる非鉛系接合用合金であって、この非鉛系接合用合金が亜鉛相を含み、この亜鉛相中に前記群から選択される少なくとも1種を3wt%未満含むことを特徴とする非鉛系接合用合金を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 亜鉛が 3 wt % 以上 12 wt % 以下含まれ、ビスマス、銀、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、マンガン、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも 1 種が 1 wt % を超え 3 wt % 未満含まれ、残部が実質的に錫からなる非鉛系接合用合金であって、この非鉛系接合用合金が亜鉛相を含み、この亜鉛相中に前記群から選択される少なくとも 1 種を 3 wt % 未満含むことを特徴とする非鉛系接合用合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非鉛系接合用合金に関する。

【0002】

【従来の技術】ある物体と、その物体よりも融点の低い物質を用いた接合技術としてのはんだ付けは古くから用いられている。

【0003】現在においても、はんだは電子機器の接合に使用されており、実装基板における半導体、マイクロプロセッサ、メモリー、抵抗などの電子部品と基板との接合をはじめとして幅広く用いられている。

【0004】はんだの長所は、部品を基板に固定するだけではなく、導電性を有する金属をはんだに含有させることにより、有機系の接着剤とは異なり電気的接合も兼ね備えている点にある。今日、パーソナルコンピュータや携帯電話などに代表されるパーソナル機器の急激な普及が進むにつれ、電子部品の実装技術におけるはんだ接合は、ますますその重要性が増してきている。

【0005】はんだとして、現在最も多く用いられているのは、錫と鉛を用いた共晶はんだであり、銅板に対するぬれ性が、他の金属混合物よりも優れているという性質を持つ。ところがこの錫・鉛系合金に含まれる鉛は、人体に対して有害性を有しており、現在、鉛を含まない鉛フリーはんだの開発が急務とされている。

【0006】鉛フリーはんだとして有望視されているのは、現行の錫・鉛系合金の融点に近く、電子部品の熱損傷を防ぐことの可能な錫・亜鉛系合金である。さらに、錫・亜鉛系合金の中でも、錫・亜鉛二元合金にビスマスを約 3 % 添加したはんだは作業性が高く、好ましいとされている。

【0007】しかしながら、これらの材料を用いたはんだは、ぬれ性、接合強度等の特性が未だ錫・鉛系合金に比べて劣っており、さらなる開発が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、電子部品の接合の際に用いるはんだとして良好な特性を有する錫・鉛合金は、鉛に有害性があるため、好ましくない。鉛フリーはんだとして有望とされている、錫・亜鉛系合金も、ぬれ性、接合強度等の特性において、未だ錫

・鉛合金に比べて劣っており、さらなる開発が求められる。

【0009】これらの問題に鑑み、本発明は、ぬれ性、材料強度等の特性の良好な錫・亜鉛系の非鉛系接合用合金を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、亜鉛が 3 wt % 以上 12 wt % 以下含まれ、ビスマス、銀、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、マンガン、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも 1 種が 1 wt % を超え 3 wt % 未満含まれ、残部が実質的に錫からなる非鉛系接合用合金であって、この非鉛系接合用合金が亜鉛相を含み、この亜鉛相中に前記群から選択される少なくとも 1 種を 3 wt % 未満含むことを特徴とする非鉛系接合用合金を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】ぬれ性、材料強度等の特性の良好な非鉛系接合用合金を得る為に、本発明者らは、亜鉛を約 3 wt % 以上約 12 wt % 以下含み、ビスマス、銀、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、マンガン、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも 1 種を約 1 wt % を超え約 3 wt % 未満含み、残部が実質的に錫からなる非鉛系接合用合金であって、この非鉛系接合用合金が亜鉛を主成分とする領域である亜鉛相を含み、この亜鉛相が上記の群から選択される少なくとも 1 種を約 3 wt % 未満含むことが好ましいことを見出した。

【0012】本発明の非鉛系接合用合金には、2 つのタイプがある。

【0013】第 1 のタイプは、亜鉛を約 3 wt % 以上約 12 wt % 以下含み、ビスマス、マグネシウムから選択される少なくとも 1 種を約 1 wt % を超え約 3 wt % 未満含み、残部が実質的に錫からなる非鉛系接合用合金であって、この非鉛系接合用合金が亜鉛相を含み、この亜鉛相がビスマス、マグネシウムから選択される少なくとも 1 種を約 3 wt % 未満含むものである。

【0014】錫・亜鉛系の非鉛系接合用合金に、ビスマス、マグネシウムを添加した場合は、錫の中にビスマス、マグネシウムが固溶し、表面張力が低下する。また、ビスマス、マグネシウムは融点が低く、これらを含んだ非鉛系接合用合金は溶解の速度が上昇する。これらのことにより、ぬれ広がり速度が増大し、良好なぬれ性を有する非鉛系接合用合金を得ることが出来る。

【0015】図 1 は、錫・亜鉛系の非鉛系接合用合金にビスマスを添加した場合の、ビスマスの添加量に対するこの合金のぬれ時間、及びはんだ接合後の不良発生率を示す特性図である。ただし、この非鉛系接合用合金の亜鉛濃度を約 9 wt % とし、亜鉛、ビスマス以外は実質的に錫からなるものとする。図 1 に示すように、非鉛系接

合用合金にビスマスを追加した場合、ビスマスの添加量が約 1 wt % を超えると、ビスマスが錫中に固溶することから表面張力が低下し、この合金を加熱した際のぬれ時間が短くなる。約 1 wt % 以下では、ビスマスを添加した効果が十分に現れずにこの合金のぬれ時間が長くなり、好ましくない。これは、ビスマスを用いる代わりにマグネシウムを用いた場合も同様である。

【0016】また、図 1 に示すように、この錫・亜鉛系合金に対するビスマスの添加量を約 3 wt % 以上とすると、この非鉛系接合用合金を用いたはんだ接合後の不良発生率が上昇するために歩留まりが低下し、好ましくない。これは、ビスマスの脆性が高い為に、高濃度の添加を行うと、不良発生率が上昇するのである。

【0017】一般に多結晶の場合、結晶粒界を挟んで両側の結晶方位が異なるためすべり面が不連続になり、転移の運動が結晶粒界で阻止されて、単結晶とは異なる塑性挙動を示すようになる。そして、多結晶の場合、結晶粒界では原子配列が大きく乱れ、隙間も多いことから拡散が起こりやすく、強度に対して弱化的効果をもたらす。本発明のようにビスマスの約 3 wt % 未満の添加は、組織の微細化をもたらす強度を改善するが、約 3 wt % 以上の多量の添加は組織に脆さをもたらすことから粒子そのものの歩留まりの低下をもたらす。これは、ビスマスを用いる代わりにマグネシウムを用いた場合も同様である。第 2 のタイプは、亜鉛を約 3 wt % 以上約 12 wt % 以下含み、銀、アルミニウム、ニッケル、マンガ、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも 1 種を約 1 wt % を超え約 3 wt % 未満含み、残部が実質的に錫からなる非鉛系接合用合金であって、この非鉛系接合用合金が亜鉛相を含み、この亜鉛相が上記の群から選択される少なくとも 1 種を約 3 wt % 以下含むものである。上記の群から選択される少なくとも 1 種を添加した場合には、この非鉛系接合用合金の結晶組織が緻密になることから、接合強度が上昇し、良好な特性を有する非鉛系接合用合金を得ることが出来る。

【0018】ただし、銀、アルミニウム、ニッケル、マンガ、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも 1 種を追加する場合も、添加量が約 1 wt % 以下では、これらが錫中に固溶して結晶組織を緻密にする、十分な効果を得ることが出来ない。また、添加量を約 3 wt % 以上とすると、これらが非鉛系接合用合金の融点を上昇させる為に、接合温度が高くなり接合の際に電子部品等を傷める可能性があり、好ましくない。

【0019】また、第 1 のタイプ、第 2 のタイプの双方において、これらの非鉛系接合用合金の結晶構造は、図 2 の模式図に示すように、亜鉛を主成分とする針状（棒状）組織である亜鉛相 21 の周りを合金相 22 が取り囲む、共晶組織に似た構造を示す。本発明においては、こ

の亜鉛相 21 中のビスマス、銀、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、マンガ、ケイ素、銅、ジルコニウム、ゲルマニウム、及びニオブよりなる群から選択される少なくとも 1 種の濃度を約 3 wt % 以下とすることが望ましい。上記の群から選択される少なくとも 1 種は、錫中に固溶することにより表面張力の低下、結晶組織の緻密化等の効果が得られるものであり、亜鉛相 21 中にこれらが含まれることは好ましくない。従って、亜鉛相 21 中のこれらの濃度が約 3 wt % 以上であると、合金相 22 中に固溶するこれらの量が少ない為、上述したような、表面張力を低下させる、結晶組織を緻密にする等の効果を得ることが困難になる。

【0020】以下に、本発明の各実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0021】（第 1 の実施形態）本発明の第 1 の実施形態について説明する。本実施形態の非鉛系接合用合金は、亜鉛及び錫を主成分とし、ビスマスを約 2.0 wt % 添加するものである。

【0022】本実施形態の非鉛系接合用合金を、製造方法に沿って説明する。

【0023】はんだ溶融槽内に、極低酸素状態において作成した、錫が約 88.9 wt % 以上、亜鉛が約 9.0 wt %、ビスマスが約 2.0 wt %、その他の不可避な成分が約 0.1 wt % 未満の組成比である合金を入れ、はんだ溶融槽の外壁に巻きつけたヒーターを用いて加熱する。はんだ溶融槽内の温度が約 220℃ に達したところで保持し、完全に固形物を溶融させる。この合金が溶融した時点で、すばやく表層部に Hot Air Levelling (HAL) 処理用のフラックスとして、メック社製の W-2704 を用いて、数 mm 程度の厚さとなるよう被覆し、溶融物と大気が接触しないようにする。

【0024】次に、溶融物を、常に一定量が滞留可能となるようなセル中に導き、約 1 kHz の弾性波をこの溶融物に印加しながら、セルの下部に直結したノズルから、一定間隔で噴射する。溶融物は、重力の作用でノズルの下方にある鉱油が満たされた冷却槽内に落下する。この冷却槽内に満たされた鉱油は、冷却槽上部では約 220℃ の温度に、また最下部は常温に保たれており、溶融物は冷却槽中を沈殿しながら球体化し、最下部に達したところで完全に固化する。得られた粒子 50 個の平均粒径は約 25 μm ~ 約 45 μm であった。

【0025】冷却後、固化した粒子に対し、オージェ電子分光法による深さ方向の解析を、粒子の中心軸について約 800 nm の深さまで実施した。その結果、図 3 の断面図に示すように、この粒子の最表面に約 12 nm の厚さの酸化層 31 が、この酸化層 31 の直下に約 10 nm の厚さのビスマスが濃化した濃化層 32 が形成され、さらにこの濃化層 32 の内側に錫と亜鉛とビスマスがほ

10

20

30

40

50

ば一定の割合で存在している錫・亜鉛・ビスマス合金層 33 が存在していることが分かった。ビスマスが亜鉛よりも酸素親和力が高いことから、この濃化層 32 は亜鉛と酸素との結びつきを抑制し、酸化層 31 を薄くする。

【0026】さらに、この粒子の酸化層 31 の表面には、わずかな炭素の付着があり、大気中から他の成分が内部へ浸透するのを防いでいるのが分かった。また、酸化層 31 も、これより内部へ酸素が浸透するのを防いでいる。

【0027】次に、得られた粒子を用いフラックスと混合して、錫・亜鉛・ビスマス溶剤ペーストを作成する。フラックスとしては、重合ロジン（松脂）約 46 重

【基板仕様】

片面実装評価用ガラエポ基板

寸法 : 約 180mm×約 200mm×約 1.6mm

電極 : 銅メッキ プリフラックス塗布

電極パターン : 25pin×4 QFP 対応パターン

パッドピッチ : 約 0.5mm

基板搬送スピード : 約 0.8m/min

その結果、ブリッジやはんだボールもなく、はんだ付けすることが出来た。また、はんだ付けの後、測定数を 10 として、QFP のピンの接合強度を測定したところ、本実施形態においては、従来の錫・鉛共晶溶剤ペーストにより実装した場合と比較して作業性は同等であり、接合強度は錫・鉛共晶溶剤ペーストの場合の、約 1.2 倍から約 1.4 倍の値を有していた。

【0030】これらのことから、本実施形態により、接合強度が大きく、歩留まりが高く、ぬれ広がり向上した、作業性の高い非鉛系接続用合金を提供することが可能となる。

【0031】（第 2 の実施形態）本発明の第 2 の実施形態について説明する。本実施形態の非鉛系接合用合金は、第 1 の実施形態と同様の組成の金属、方法を用いて、同様に粒子を形成するが、これらの金属を溶融した後に粒子を形成する際の、ノズルからの噴射の条件を第 1 の実施形態とは異なるものとし、この粒子の粒径の平均値を、約 760 μ m とする。また、この粒子の断面は、第 1 の実施形態と同様、図 3 のように示される。

【0032】本実施形態において、非鉛系接合用合金の粒子を用いて接合を行う方法としては、CSP 用のパッケージの、あらかじめフラックスを塗布した電極上にこの粒子をのせ、従来と同様、ピーク温度を約 230℃としてリフローする。

【0033】その結果、ブリッジやはんだボールもなく、はんだ付けすることが出来た。また、はんだ付けの後、測定数を 5 として、ピンの接合強度を測定したところ、本実施形態においては、従来の錫・鉛共晶はんだ粒子により実装した場合と比較して作業性は同等であり、接合強度は錫・鉛共晶はんだ粒子の場合の、約 1.0 倍から約 1.2 倍の値を有していた。

量部、溶剤（主成分：テルピネオール）約 44.5 重量部、硬化ヒマシ油（チキン剤）約 8 重量部、活性剤（主成分：ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩）約 0.9 重量部、パルミチン酸約 0.3 重量部及びエチルアミン塩酸塩約 0.3 重量部とを混合しながら加熱した後に冷却して調製すれば良い。

【0028】この溶剤ペーストを、ステンレス製のスクリーンを用いて、以下の仕様の基板に約 150 μ m の厚さとなるよう印刷した後、QFP をマウントし、従来と同様にピーク温度を約 230℃としてリフローする。

【0029】

【0034】これらのことから、本実施形態においても、接合強度が大きく、歩留まりが高く、ぬれ広がり向上した、作業性の高い非鉛系接続用合金を提供することが可能であるといえる。

【0035】（第 3 の実施形態）本発明の第 3 の実施形態について説明する。本実施形態の非鉛系接合用合金は、亜鉛及び錫を主成分とし、ケイ素を約 1.5wt% 添加したものである。

【0036】本実施形態の非鉛系接合用合金は、ビスマスではなくケイ素を添加する点が第 1 の実施形態とは異なるものであり、この合金の組成比を、錫を約 89.4wt% 以上、亜鉛を約 9.0wt%、ケイ素を約 1.5wt%、その他の不可避成分を約 0.1wt% 未満として、第 1 の実施形態と同様の方法を用いて粒子を形成する。その際、これらの金属を溶融した後に粒子を形成する際の、ノズルからの噴射の条件を第 1 の実施形態とは異なるものとし、この粒子の粒径の平均値を、約 760 μ m とする。

【0037】また、この粒子の断面構造は、第 1 の実施形態と同様、図 3 のように示されるが、図 3 において酸化層 31 の直下に形成されるのはケイ素の濃化した濃化層 32 である。さらに、この粒子の酸化層 31 の厚さは約 12nm であり、濃化層 32 の厚さは約 8nm であった。また、本実施形態においても、酸化層 31 の直下に亜鉛よりも酸素との親和力大きいケイ素の濃化層 32 が形成されることから、この濃化層 32 が亜鉛と酸素との結びつきを抑制して、酸化層 31 の厚さが薄くなる。

【0038】本実施形態において、非鉛系接合用合金の粒子を用いて接合を行う方法としては、CSP 用のパッケージの、あらかじめフラックスを塗布した電極上にこの粒子をのせ、従来と同様、ピーク温度を約 230℃と

してリフローする。

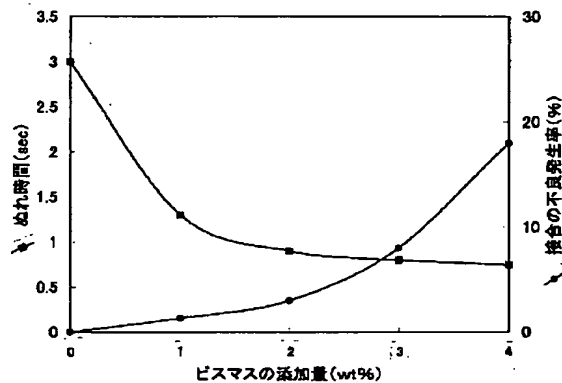
【0039】その結果、ブリッジやはんだボールもなく、はんだ付けすることが出来た。また、はんだ付けの後、測定数を5として、ピンの接合強度を測定したところ、本実施形態においては、従来の錫・鉛共晶はんだ粒子により実装した場合と比較して作業性は同等であり、接合強度は錫・鉛共晶はんだ粒子の場合の、約1.0倍から約1.2倍の値を有していた。

【0040】これらのことから、本実施形態においても、接合強度が大きく、歩留まりが高く、ぬれ広がり

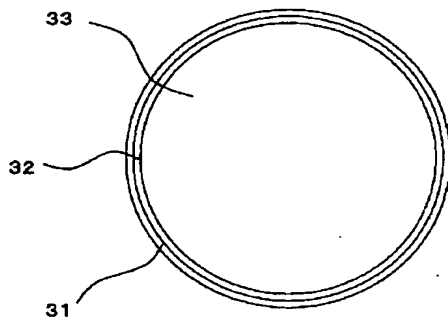
【0041】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によって、ぬれ性、材料強度等の特性が良好で、作業性、歩留まり

【図1】



【図3】



の高い非鉛系接続用合金を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非鉛系接合用合金の特性図である。

【図2】 本発明の非鉛系接合用合金の粒子内部の模式図である。

【図3】 本発明の非鉛系接合用合金の粒子の断面の模式図である。

【符号の説明】

21…亜鉛相

22…合金相

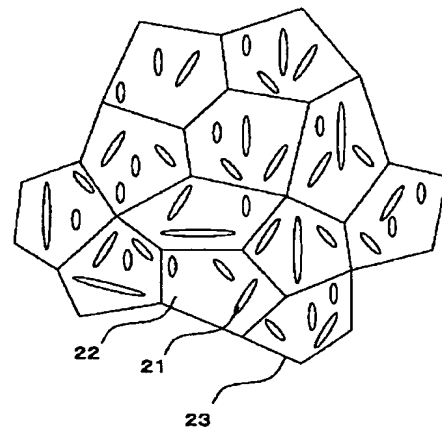
23…結晶粒界

31…酸化層

32…濃化層

33…錫・亜鉛・ビスマス合金層

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 立石 浩史
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 手島 光一
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 松本 一高
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 吉木 昌彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者 矢吹 元央
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者 鈴木 功
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内